

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-185159

(43)Date of publication of application : 06.07.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/86  
H01M 4/88  
H01M 8/02  
H01M 8/12  
// C04B 35/42

(21)Application number : 11-366683

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 24.12.1999

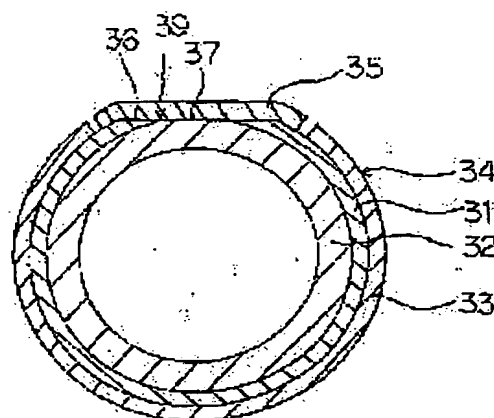
(72)Inventor : NISHIHARA MASAHIRO  
SHIGEHISA TAKASHI

## (54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte fuel cell for obtaining initial high output density and maintaining high output density for a long period, and its manufacturing method.

SOLUTION: The solid electrolyte fuel cell comprises a solid electrolyte 31 and a fuel pole 33 laminated in sequence on the surface of an air pole 32 formed of perovskite composite oxide containing at least La and Mn, wherein the amount of Mn in the fuel pole 33 is 0.35% by weight.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3638488

[Date of registration]

21.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-185159

(P2001-185159A)

(43) 公開日 平成13年7月6日(2001.7.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M	4/86	H 0 1 M	4/86
	4/88		4/88
	8/02		8/02
	8/12		8/12
// C 0 4 B	35/42	C 0 4 B	35/42
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-366683

(22) 出願日 平成11年12月24日(1999. 12. 24)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 西原 雅人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 重久 高志

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

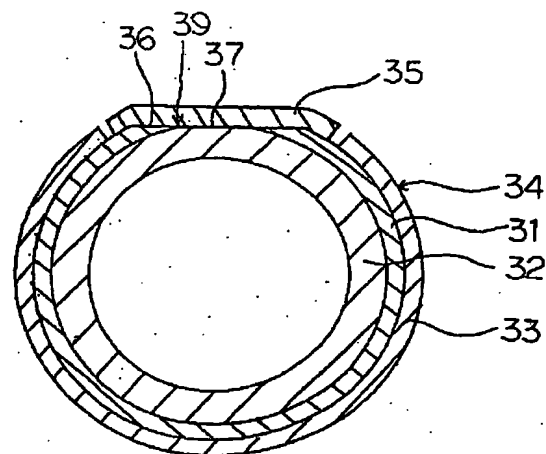
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セルおよびその製法

(57) 【要約】

【課題】 初期に高い出力密度を得ることができるとともに、長期に亘って高い出力密度を維持できる固体電解質型燃料電池セルおよびその製法を提供する。

【解決手段】 少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極32の表面に、固体電解質31、燃料極33を順次積層してなる固体電解質型燃料電池セルにおいて、燃料極33中のMn量が0.35重量%以下である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極の表面に、固体電解質、燃料極を順次積層してなる固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記燃料極中のMn量が0.35重量%以下であることを特徴とする固体電解質型燃料電池セル。

【請求項2】燃料極の膜厚が5～20μmであることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項3】少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極成形体の表面に、固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層してなる積層成形体を焼成する固体電解質型燃料電池セルの製法であって、前記空気極成形体を構成するペロブスカイト型複合酸化物が、少なくともLaを含有するAサイト、少なくともMnを含有するBサイトで表され、かつ、前記Aサイトと前記Bサイトの比率(A/B比)が0.95～0.99であることを特徴とする固体電解質型燃料電池セルの製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空気極の表面に、固体電解質、金属粒子を含有する燃料極を順次積層してなる固体電解質型燃料電池セルおよびその製法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】従来より、固体電解質型燃料電池はその作動温度が900～1050℃と高温であるため発電効率が高く、第3世代の発電システムとして期待されている。

【0003】一般に固体電解質型燃料電池セルには、円筒型と平板型が知られている。平板型燃料電池セルは、発電の単位体積当たり出力密度は高いという特徴を有するが、実用化に関してはガスシール不完全性やセル内の温度分布の不均一性などの問題がある。それに対して、円筒型燃料電池セルでは、出力密度は低いものの、セルの機械的強度が高く、またセル内の温度の均一性が保てるという特徴がある。両形状の固体電解質型燃料電池セルとも、それぞれの特徴を生かして積極的に研究開発が進められている。

【0004】円筒型燃料電池の単セルは、図3に示したように開気孔率30～40%程度のLaMnO<sub>3</sub>系材料からなる多孔性の空気極支持管2を形成し、その表面にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、安定化ZrO<sub>2</sub>、からなる固体電解質3を被覆し、さらにこの表面に多孔性のNi-ジルコニアの燃料極4を設けて構成されている。

【0005】燃料電池のモジュールにおいては、各単セルはLaCrO<sub>3</sub>系の集電体(インターコネクタ)5を介して接続される。発電は、空気極支持管2内部に空気(酸素)6を、外部に燃料(水素)7を流し、1000

～1050℃の温度で行われる。また空気極としての機能を合わせ持つ支持管材料としては、LaをCaで20原子%又はSrで10～15原子%置換した固溶体材料が用いられている。

【0006】上記のような燃料電池セルを製造する方法としては、例えばCaO安定化ZrO<sub>2</sub>、からなる絶縁粉末を押出成形法などにより円筒状に成形後、これを焼成して円筒状支持体を作製し、この支持体の外周面に空気極、固体電解質、燃料極、集電体のスラリーを塗布してこれを順次焼成して積層するか、あるいは円筒状支持体の表面に電気化学的蒸着法(EVD法)やプラズマ溶射法などにより空気極、固体電解質、燃料極、集電体を順次形成することも行われている。

【0007】近年ではセルの製造工程を簡略化し且つ製造コストを低減するために、各構成材料のうち少なくとも2つを同時焼成する、いわゆる共焼結法が提案されている。この共焼結法は、例えば、円筒状の空気極成形体に固体電解質成形体及び集電体成形体をロール状に巻き付けて同時焼成を行い、その後固体電解質層表面に燃料極層を形成する方法である。またプロセス簡略化のために、固体電解質成形体の表面にさらに燃料極成形体を積層して、同時焼成する共焼結法も提案されている。

【0008】この共焼結法は非常に簡単なプロセスで製造工程数も少なく、セルの製造時の歩留まり向上、コスト低減に有利である。このような共焼結法による燃料電池セルでは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、安定化または部分安定化ZrO<sub>2</sub>、からなる固体電解質を用い、この固体電解質に熱膨張係数を合致させる等のため、空気極材料として、LaMnO<sub>3</sub>からなるペロブスカイト型複合酸化物のLaの一部をYおよびCaで置換したものが用いられている(特開平10-162847号公報等参照)。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述した共焼結法を用いて円筒型燃料電池セルを作製すると、共焼結の際に、空気極の構成成分であるMn元素が、固体電解質型燃料電池セルの周囲の雰囲気中に蒸発し、この蒸発したMnが燃料極内部に拡散し、その結果、燃料極中のMn量が増加し、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値が高く、その結果、初期における出力密度が低いという問題があった。

【0010】本発明は、初期において高い出力密度を得ることができるとともに、長年に亘って高い出力密度を維持できる固体電解質型燃料電池セルおよびその製法を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、拡散により生じた燃料極内部のMn量と発電性能は大きな相関があり、燃料極内部のMn量が少ないほど燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値を低くでき、これにより、出力密度を高くできることを見だし、本発明

に至った。

【0012】さらに、本発明者等は、燃料極内部に拡散するMn量は、空気極を構成するLaMnO<sub>3</sub>系ペロブスカイト型複合酸化物(ABO<sub>3</sub>)のLa/Mn比、すなわちAサイトとBサイトの比率(A/B比)に大きく依存しており、A/B比を制御することにより、燃料極内部に拡散するMn量を減少できることを見だし、本発明に至った。

【0013】即ち、本発明の固体電解質型燃料電池セルは、少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極の表面に、固体電解質、燃料極を順次積層してなる固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記燃料極中のMn量が0.35重量%以下であることを特徴とする。

【0014】このように燃料極中のMn量を0.35重量%以下に制御することにより、燃料極サイトの分極値およびセル構成成分の実抵抗値を低くでき、これにより、出力密度を高くできるとともに、高い出力密度を長期間に亘って維持できる。

【0015】これは、燃料極中に存在するMn量が多い場合には、燃料極の焼結性を過剰に促進し、燃料極中の金属粒子の粒成長が過剰となり、金属粒子と固体電解質との接触面積が低下し、燃料極サイトの分極値が大きくなるからであり、さらに金属粒子間にMnが析出するため導電性が低下し、セル構成成分の実抵抗値が高くなるからである。

【0016】燃料極の膜厚は5~20μmであることが望ましい。これにより、空気極成形体、固体電解質成形体、燃料極成形体を順次積層し、同時焼成したとしても、各成形体に発生する焼成収縮差に伴う応力を緩和できるため、固体電解質からの燃料極の剥離を防止できるとともに、燃料極と固体電解質との焼成収縮差を小さくできる。

【0017】このように、燃料極と固体電解質との焼成収縮差を小さくできるため、固体電解質と燃料極の界面から固体電解質内部に生成するクラック(亀裂)を阻止することが可能となる。その結果、燃料極と固体電解質間の分極値の増大、また固体電解質成分の実抵抗値の増大を防止でき、これに伴い初期の高い出力密度を長期的に亘って維持できる。

【0018】本発明の固体電解質型燃料電池セルの製法は、少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる空気極成形体(空気極仮焼体を包含する意味である)の表面に、固体電解質成形体(固体電解質仮焼体を包含する意味である)、燃料極成形体を順次積層してなる積層成形体を焼成する固体電解質型燃料電池セルの製法であって、前記空気極成形体を構成するペロブスカイト型複合酸化物が、少なくともLaを含有するAサイト、少なくともMnを含有するBサイトで表され、かつ、前記Aサイトと前記Bサイトの比率

(A/B比)が0.95~0.99であることを特徴とする。

【0019】例えば、La、Ca、Y及びMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる円筒状の空気極材料を用いてセルを共焼結すると、共焼結時に空気極を構成するそれぞれの成分元素の中でもMn元素の拡散(蒸発及び固相内での拡散)がとりわけ速い。そのため、Mn元素の拡散を低減するためには、フリーのMnO系酸化物(第二相)が存在しない組成領域、つまりペロブスカイト(LaMnO<sub>3</sub>)相が単一相として安定な定比組成(A/B比が1)側の材料を用いることが良い。Mnリッチな不定比組成側、すなわちA/Bサイト比率の小さい材料を用いると、ペロブスカイト相に加え第二相としてのMnO系酸化物が生成し、この組成領域では、Mn元素の拡散量が前者に比べると異常に高くなる。

【0020】一方、定比組成(A/B比が1)側の空気極材料を使用すると、共焼結時に、空気極と固体電解質との間にCaZrO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反応生成物及び分解物を生成し、その結果、上記界面の剥離が経時的に進行し、性能においても急激な出力劣化を伴うことになる。これらのことを踏まえ、AサイトとBサイトの比率調整は十分注意して行う必要がある。

【0021】本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、予め空気極材料として、上記反応生成物及び分解物を伴わない定比組成側よりも若干Mnリッチのペロブスカイト型複合酸化物を使用する。即ち、空気極を構成するLaMnO<sub>3</sub>系複合酸化物のA/Bサイト比率を1よりも若干小さくし、空気極成形体のA/B比を0.95~0.99とし、定比組成側に近づけることによって、フリーのMnO系酸化物(第二相)の含量が少なくなり、Mnの拡散を低減できるとともに、空気極と固体電解質との界面に分極抵抗増大となるような反応及び分解物を生成させない。一方、Mnの拡散は1400℃以上の高温領域では比較的顕著に起きるため、共焼結時の温度を低下させ、焼成時の保持時間を可能な限り低減することにより、さらに燃料極中のMn量を減少できる。さらに、焼成時に空気極から発生するガスを燃料極側に近づけないようにすることも有効な手段である。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明における固体電解質型燃料電池セルは、図1に示すように円筒状の固体電解質31の内面に空気極32、外面に燃料極33が形成してセル本体34を形成し、空気極32には集電体35(インターコネクタ)が電気的に接続されている。

【0023】即ち、固体電解質31の一部に切欠部36が形成され、固体電解質31の内面に形成されている空気極32の一部が露出しており、この露出面37及び切欠部36近傍の固体電解質31の表面が集電体35により被覆され、集電体35が、固体電解質31の両端部表

面及び固体電解質31の切欠部36から露出した空気極32の表面に接合されている。空気極32と電気的に接続する集電体35は、セル本体34の外面に形成され、ほぼ段差のない連続同一面39を覆うように形成されており、燃料極33とは電気的に接続されていない。この集電体35は、セル同士間を接続する際に他のセルの燃料極にNiフェルトを介して電気的に接続され、これにより燃料電池モジュールが構成される。連続同一面39は、固体電解質の両端部と空気極の一部とが連続したほぼ同一面となるまで、固体電解質の両端部間を研磨することにより形成される。固体電解質31は、例えば3~15モル%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、含有した部分安定化あるいは安定化ZrO<sub>2</sub>が用いられる。また、空気極32としては、例えば、主としてLaをCa又はSrで10~30原子%、Yで5~20原子%置換したLaMnO<sub>3</sub>が用いられ、集電体35としては、例えば、主としてCrをMgで10~30原子%置換したLaCrO<sub>3</sub>が用いられる。燃料極33としては、50~80重量%Niを含むZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有)サーメットが用いられる。固体電解質31、集電体35、燃料極33としては、上記例に限定されるものではなく、公知材料を用いても良い。ま、空気極32としては、少なくともLaおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなるものであれば良い。

【0024】そして、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、燃料極33中におけるMn量が0.35重量%以下であることを特徴とする。ここで、Mn拡散量を上記範囲に定めたのは、燃料極33中におけるMn量が0.35重量%よりも多くなると初期段階から出力密度が低く、しかも時間と共に出力密度が低下していくからである。尚、燃料極33内部におけるMn量は、少なくともLaおよびMnを含有する空気極32と、固体電解質31、燃料極33を同時焼成(共焼結)する限り、Mnは必然的に燃料極33中に拡散するが、上記理由から0.25重量%以下が望ましい。

【0025】また、燃料極33の膜厚に関しては、5~20μmの範囲に制御することが望ましい。これは、この範囲内ならば、各成形体が発生する焼成収縮差に伴う応力を緩和できるため、固体電解質からの燃料極の剥離を防止できるとともに、燃料極と固体電解質との焼成収縮差を小さくでき、固体電解質と燃料極の界面から固体電解質内部に生成するクラック(亀裂)を阻止することができ、これにより、燃料極と固体電解質間の分極値の増大、また固体電解質成分の実抵抗値の増大を防止でき、初期の高い出力密度を長期的に亘って維持できるからである。

【0026】一方、膜厚が20μmよりも大きくなると、共焼結後に燃料極膜自体が固体電解質との界面から熱膨張差を伴って剥離し易くなり、逆に5μmよりも小さくなると、界面に平行方向でのNi粒子間において粒

成長が顕著に起こり、共焼結の段階で固体電解質との界面で焼成収縮差が大きくなり、界面から固体電解質内部へ亀裂の進展が起こり易くなり、実抵抗値の増大を引き起こし、出力密度が時間と共に低下するからである。燃料極33の膜厚は、上記理由から、10~15μmの範囲が望ましい。

【0027】以上のように構成された固体電解質型燃料電池セルの製法は、まず、円筒状の空気極成形体を形成する。この円筒状の空気極成形体は、例えば所定の調合組成に従いLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>の素原料を秤量、混合する。この際に、空気極成形体を構成するペロブスカイト型複合酸化物のA/B比が0.95~0.99を満足するように、秤量する必要がある。

【0028】A/B比が0.95よりも小さい場合、Mn拡散抑制効果がなく、共焼結後に燃料極中に0.35重量%以上含有することになり、0.99よりも大きい場合には空気極と固体電解質との間にCaZrO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反応生成物が発生し、出力密度が低下するからである。

【0029】この後、例えば、1500℃程度の温度で2~10時間仮焼し、その後4~8μmの粒度に粉碎調製する。調製した粉体に、バインダーを混合、混練し押出成形法により円筒状の空気極成形体を作製し、さらに脱バインダー処理し、1200~1250℃で仮焼を行うことで円筒状の空気極仮焼体を作製する。尚、Mnの拡散は1400℃以上で顕著であるため、上記空気極成形体の仮焼温度ではMnは殆ど拡散しない。

【0030】シート状の第1固体電解質成形体として、所定粉末にトルエン、バインダー、市販の分散剤を加えてスラリー化したものをドクターブレード等の方法により、例えば、100~120μmの厚さに成形したものを、円筒状の空気極仮焼体の表面に第1固体電解質成形体を貼り付けて仮焼し、空気極仮焼体の表面に第1固体電解質仮焼体を形成する。

【0031】次に、シート状の燃料極成形体を作製する。まず、例えば、所定比率に調製したNi/YSZ混合粉体にトルエン、バインダーを加えてスラリー化したものを準備する。前記第1固体電解質成形体の作製と同様、成形、乾燥し、例えば、15μmの厚さのシート状の第2固体電解質成形体を形成する。

【0032】この第2固体電解質成形体上に燃料極層成形体を印刷、乾燥した後、第1固体電解質仮焼体上に、燃料極層成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体に第2固体電解質成形体が当接するように巻き付け、積層する。

【0033】燃料極層成形体を構成するNi/YSZ混合粉体は、Ni粉末の平均粒径が0.2~0.4μm、YSZ粉末の平均粒径が0.4~0.8μmの原料粉体を用い、所定比率に調合した後分散性を高めるためにZ

10

20

30

40

50

r O<sub>3</sub> ボールを用いて湿式粉碎混合を行う。燃料極を構成するYSZ粉末の粒子径が0.8 μmより大きくなると、焼成収縮差という点では問題無いが、Ni粒子の支持がミクロレベルで十分でないために局所的にNi粒成長を伴う。

【0034】YSZ粉末が0.8 μm以上の粒径になると焼成時の収縮差という観点では問題無いが、Ni粒子の粒成長を抑制できずに、その結果反応サイト数の減少に因る燃料極サイトの分極増大を伴って出力性能が低下する。

【0035】その結果、反応サイト数という観点においてNi/YSZ間の接点数が減少し、そのために燃料極サイトの分極値が極めて増大し出力性能が低下する。また、Ni含有比率が80%より高くなると、固体電解質膜との熱膨張率の不整合を生じ易く剥離が生じ易い。

【0036】次に、固体電解質成形体の調製同様、100~120 μmの厚さに成形した集電体成形体を所定箇所に貼り付ける。

【0037】この後、円筒状空気極仮焼体、第1固体電解質仮焼体、第2固体電解質成形体、燃料極成形体および集電体成形体の積層体は、例えば、大気中1400~1550℃の温度で、4層同時に共焼成される。

【0038】Mnの拡散は、焼成温度、保持時間にも影響するため、焼成温度をできるだけ低下させ、焼成時間をできるだけ短くすることにより、さらにMn量を減少できる。

【0039】尚、燃料極層成形体の厚みは9~60 μmの厚みとされている。燃料極層成形体の厚みが9 μmより薄くなると、Ni粒成長に伴い焼成収縮差が助長され、一方60 μmより厚くなると、固体電解質間との熱膨張率の不整合を伴って燃料極が剥離し易くなる。このような点から、燃料極成形体の厚みは特に25~40 μmが望ましい。

【0040】このような製法では、空気極成形体のA/B比を0.95~0.99とし、定比組成側に近づけることによって、フリーのMnO系酸化物（第二相）の含量が少なくなり、Mnの蒸発による燃料極への拡散を低減して、燃料極中のMn量を0.35重量%以下に制御でき、これにより、出力密度を高くできるとともに、高い出力密度を長期間に亘って維持できる。

【0041】また、空気極成形体のA/B比が1より小さいため、空気極と固体電解質との界面に分極抵抗増大となるような反応及び分解物を生成させず、界面での剥離が発生せず、高い出力密度を長期的に維持できる。

【0042】尚、上記例では円筒状の固体電解質型燃料電池セルについて説明したが、本発明は上記例に限定されるものではなく、平板型形状の燃料電池セルにおいても適用できる。

【0043】また、円筒状の固体電解質型燃料電池セルにおいても、固体電解質の片面に空気極、他面に燃料極

が形成されていればよく、その構造は図1に限定されるものではない。

【0044】さらに、上記例では、空気極仮焼体、第1固体電解質仮焼体を形成した例について説明したが、これらが、空気極成形体、第1固体電解質成形体であっても良い。

【0045】

【実施例】円筒状固体電解質型燃料電池セルを共焼結法により作製するため、まず円筒状の空気極仮焼体を以下の手順で作製した。市販の純度99.9%以上のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を出発原料として、(La<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>Ca<sub>0.05</sub>)xMnO<sub>3</sub>のxが、即ち、A/B比が表1に示す値となるように秤量し、これを用いて、押出成形後、1250℃の条件で脱バイ・仮焼し、空気極仮焼体を作製した。

【0046】次に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を8モル%の割合で含有する平均粒径が1~2 μmのZrO<sub>2</sub>粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ100 μmと厚さ15 μmの第1及び2固体電解質成形体としてのシートを作製した。

【0047】次に、燃料極成形体の作製について説明する。平均粒径が0.4 μmのNi粉末に対し、平均粒径が0.6 μmのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を8モル%の割合で含有するZrO<sub>2</sub>粉末を準備し、Ni/YSZ比率（重量分率）が65/35になるように調合し、粉碎混合処理を行い、スラリー化した。

【0048】その後、調製したスラリーを第2固体電解質成形体上に、表1に示す厚さで、全面に印刷した。燃料極成形体のシート厚と焼成後の膜厚を表1に示す。

【0049】次に、市販の純度99.9%以上のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOを出発原料として、これをLa(Mg<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>)<sub>0.99</sub>O<sub>3</sub>の組成になるように秤量混合した後1500℃で3時間仮焼粉碎し、この固溶体粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ100 μmの集電体成形体を作製した。

【0050】まず、前記空気極仮焼体に前記第1固体電解質成形体を、その両端部が開口するようにロール状に巻き付け1150℃で5時間の条件で仮焼した。仮焼後、第1固体電解質仮焼体の両端部間を空気極仮焼体を露出させるように平坦に研磨し、連続した同一面を形成するように加工した。

【0051】次に、第1固体電解質仮焼体表面に、燃料極成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体と第2固体電解質成形体が当接するように積層し、乾燥した後、上記連続同一面に集電体成形体を貼り付け、この後、大気中1500℃で6時間の条件で共焼結を行い、共焼結体を作製した。

【0052】次に、上記共焼結体を用いて、燃料極内部のMn拡散量を評価する試料を作製した。まず、長さ10 mm程度に切り出した試料の断面の燃料極内部におい

て、X線マイクロアナライザ（EPMA）を用い全構成成分の定量を行った。それから、Mn成分の燃料極全成分に対する含有濃度を算出した。その結果を、表1に示す。

【0053】次に、発電用の円筒型セルを作製するため、前記共焼結体片端部に封止部材の接合を行った。封止部材の接合は、以下のような手順で行った。Y、O<sub>2</sub>を8モル%の割合で含有する平均粒子径が1μmのZrO<sub>2</sub>粉末に水を溶媒として加えてスラリーを調製し、このスラリーに前記共焼結体の片端部を浸漬し、厚さ100μmになるように片端部外周面に塗布し乾燥した。封止部材としてのキャップ形状を有する成形体は、前記ス\*

\* ラリー組成と同組成の粉末を用いて静水圧成形（ラバープレス）を行い切削加工した。その後、前記スラリーを被覆した前記共焼結体片端部を封止部材用成形体に挿入し、大気中1300℃の温度で1時間焼成を行った。

【0054】発電は、1000℃でセルの内側に空気を、外側に水素を流し、出力値が安定した際の初期値と1000時間保持後の値でそれぞれの性能を測定評価した。上記Mn量の結果と併せて、これらの測定結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

試料 No	空気極仮 焼体 A/B 比	燃料極厚み 成形体 焼成後 μm μm		燃料極 Mn 量 (重量%)	出力密度 (W/cm <sup>2</sup> )	
					初期値	1000hr経過後
* 1	0.94	33	15	0.456	0.131	0.078
* 2	0.94	28	12	0.366	0.271	0.243
3	0.95	29	14	0.342	0.347	0.333
4	0.96	28	12	0.247	0.356	0.372
5	0.97	30	13	0.247	0.343	0.359
6	0.98	30	13	0.239	0.374	0.369
7	0.99	32	14	0.224	0.352	0.348
8	0.99	29	12	0.194	0.388	0.392
9	0.98	13	5	0.228	0.368	0.359
10	0.98	28	12	0.242	0.379	0.381
11	0.98	47	20	0.251	0.371	0.368

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0056】表1より、Mn量の極めて多い本発明範囲外の試料No. 1、2は、いずれも初期段階から出力密度が低く、しかも1000時間経過後には出力密度が劣化していることが確認できた。発電後の試料を観察すると、燃料極の固体電解質界面との間における付着が弱くなっており、発電性能において燃料極側の分極および実抵抗成分が高くなっていることが示唆できた。一方、本発明品である試料No. 3～11は、初期から0.33W/cm<sup>2</sup>を上回り、1000時間経過後も出力密度がほぼ安定しているか若しくは高くなっていく傾向がみられた。図2に、各試料のMn量と出力密度との関係を示したグラフを記載する。

【0057】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の円筒型燃料電池セルでは、共焼結時に空気極側から燃料極内部に向かって拡散してくるMn量を0.35重量%以下に低

減制御することで、出力密度を向上でき、また経時的な変化も小さくできるため、初期の高い出力密度を長期間にわたり維持できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の円筒状固体電解質型燃料電池セルを示す断面図である。

【図2】Mn量と出力密度との関係を示したグラフである。

【図3】従来の円筒状固体電解質型燃料電池セルを示す斜視図である。

【符号の説明】

31・・・固体電解質

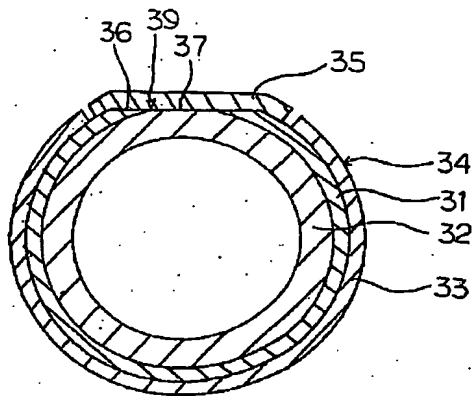
32・・・空気極

33・・・燃料極

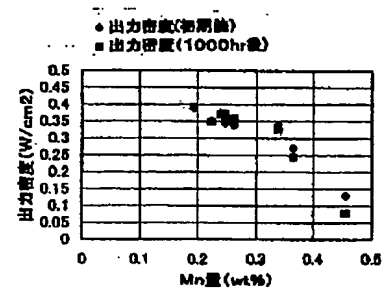
35・・・集電体

36・・・切欠部

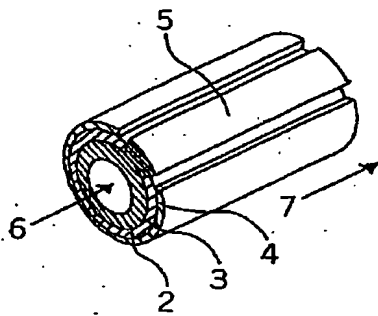
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA08 AA09 AA19  
 AA39 BA03 CA01 CA08  
 5H018 AA06 AS02 AS03 EE02 EE13  
 HH03 HH05  
 5H026 AA06 BB00 CV02 EE13 HH03  
 HH05